

***Химиялық кинетика және
химиялық тепе-теңдік***



Тексерген: Назарова Д.С
Орындаған: Шамшимет М.
Топ: ТПП-15

1.Химиялық реакциялардың энергетикалық сипаттамаларын білу.

2. Кинетика және химиялық реакцияның механизмдері. Вант-Гофф ережесі. Активтендіру энергиясы. Аррениус теңдеуін пайдаланып үйрену.

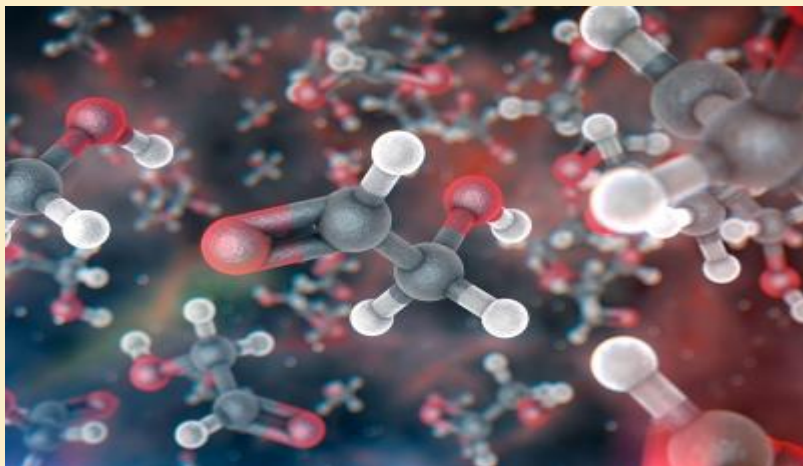
3.Химиялық тепе-теңдік. Қайтымды және қайтымсыз химиялық реакцияларын пайдалану.

4.Тепе-теңдік күйі. Химиялық тепе-теңдікті сипаттауға арналған кинетикалық және термодинамикалық тәсілдерін қолдану.



Химиялық кинетика деп химиялық реакциялардың механизмдері жайлы ілімді айтады. Бұл салада әрбір реакция жыл-дамдығы және оған әсер етуші концентрация, қысым, температу-ра, катализатор, реакция жүретін орта (еріткіш) мен реакцияға түсетін заттардың табиғаты қарастырылады.

Химиялық реакциялар жылдамдығы түрліше болуы мүмкін. Мысалы, қопарылыс секундтың мыңнан бір бөлігіндей мерзімде жүрсе, ал кейбір реакциялар бірнеше сағат, тәулік, жыл, ғасыр-лар бойына жүреді. Айталық, кәдімгі темір құрғақ ауада ұзақ уақыт таттанбайды. Ал енді осы темірдің бір бөлігін ылғалды ауада ұстаса бір тәулікте, суға салса бірер сағатта-ақ тотықтана-ды. Сол сияқты тау жыныстары мен топырақ құрамындағы реак-циялар ондаған жылдар бойында жүрсе антірацит, мұнай, газ, кө-мір сияқты заттар бірнеше ондаған, жүздеген ғасырлар бойында жүретін күрделі химиялық реакциялар нәтижесінде пайда болады.



Изохора-изотермиялық процесте ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) $\Delta V = 0$ болғандықтан, реакция жылуы ΔU болады, яғни жүйенің ішкі энергиясының өзгеруіне тең: $Q_v = \Delta U$. Q_p және Q_v жылу эффектілері. Термодинамика – энергияның бір түрінің екінші түріне ауысуын зерттейді, сонымен бірге осы ауысулардың заңдылықтарын және сол жағдайлардағы әр түрлі процестердің өздігінен жүретін бағытын көрсетеді. Термодинамикада химиялық реакция кезінде жылу бөліну (-), жылу сіңірілу (+) деп белгіленеді. Түзілу жылуы – берілген жағдайларда жай заттардан 1 моль химиялық қосылыс түзілгендегі бөлінген не сіңірілген жылу; айрылу жылуы – 1 моль химиялық қосылыс жай заттарға айрылғанда бөлінген не сіңірілген жылу; жану жылуы – 1 моль зат жанғанда бөлінетін жылу. Стандартты жағдайда (25°C не 298K және $1,013 \times 10^5 \text{Pa}$) осы көрсетілген мәндерді былай белгілейді: ΔU° , ΔH° 1 моль заттар үшін оларды «Анықтамалардан» алады. Термохимиялық есептеулерде көбінесе Гесс заңынан шығатын салдарлар қолданылады: химиялық реакцияның жылу эффектісі реакция нәтижесінде шыққан заттардың жылу эффектілерінің қосындысынан реакцияға түскен заттардың жылу эффектілерінің қосындысын алып тастағанға тең және сол заттар формулалары алдындағы коэффициенттер ескерілуі қажет:

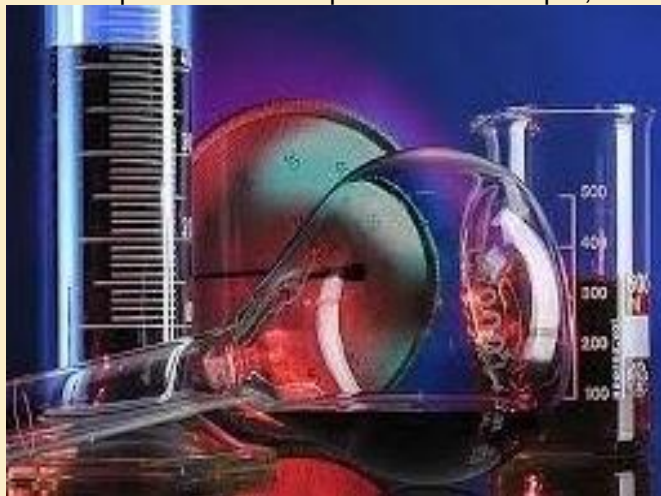
$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{түз.}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{түс.}}^\circ$, түз. және түс. – түзілген, түскен заттар.

анықталады, күй функциясы болады:

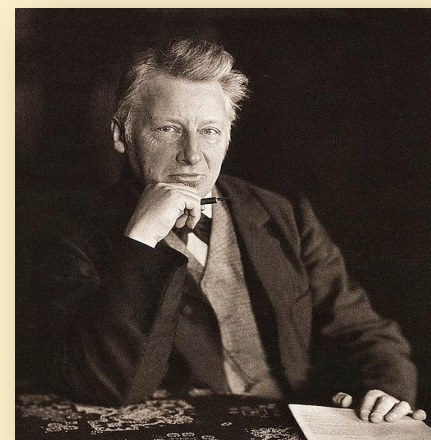
$Q_p = \Delta H$.

Изохора-изотермиялық процесте ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) $\Delta V = 0$ болғандықтан, реакция жылуы ΔU болады, яғни жүйенің ішкі энергиясының өзгеруіне тең: $Q_v = \Delta U$. Q_p және Q_v жылу эффектілері. Термодинамика – энергияның бір түрінің екінші түріне ауысуын зерттейді, сонымен бірге осы ауысулардың заңдылықтарын және сол жағдайлардағы әр түрлі процестердің өздігінен жүретін бағытын көрсетеді. Термодинамикада химиялық реакция кезінде жылу бөліну (-), жылу сіңірілу (+) деп белгіленеді. Түзілу жылуы – берілген жағдайларда жай заттардан 1 моль химиялық қосылыс түзілгендегі бөлінген не сіңірілген жылу; айрылу жылуы – 1 моль химиялық қосылыс жай заттарға айрылғанда бөлінген не сіңірілген жылу; жану жылуы – 1 моль зат жанғанда бөлінетін жылу. Стандартты жағдайда (25°C не 298K және $1,013 \times 10^5 \text{Pa}$) осы көрсетілген мәндерді былай белгілейді: ΔU° , ΔH° 1 моль заттар үшін оларды «Анықтамалардан» алады. Термохимиялық есептеулерде көбінесе Гесс заңынан шығатын салдарлар қолданылады: химиялық реакцияның жылу эффектісі реакция нәтижесінде шыққан заттардың жылу эффектілерінің қосындысынан реакцияға түскен заттардың жылу эффектілерінің қосындысын алып тастағанға тең және сол заттар формулалары алдындағы коэффициенттер ескерілуі қажет:

$$\Delta H_{\text{х.р}}^\circ = \sum \Delta H_{\text{түз.}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{түс.}}^\circ, \text{ түз. және түс. – түзілген, түскен заттар.}$$



Голландия химигі. 1871 жылы Делфт қаласында Политехникалық мектепті бітірген. Лейден және Бонн (Ф.А. Кекуледе) университеттерінде, Париждің жоғары медициналық мектебінде (Ш.А. Вюрце) және Утрехт университетінде (1874 жылдан философия докторы) білімін жетілдірген. 1876 жылдан Утрехттегі Ветеринария мектебінің оқытушысы, 1878-1896 жылдары Амстердам университетінің, 1896-1911 жылдары Берлин университетінің профессоры. Физикалық химия мен стереохимияның негізін салушылардың бірі. Органикалық қосылыстардың оптикалық изометриясының түрлі көріністерін қарастырып Ж.А. Ле Белмен бір уақытта одан тәуесіз (1874), бүгінгі стереохимияның негізгі - органикалық қосылыстар молекуласындағы атомдардың кеңістіктік орналасу теориясының басты қағидаларын тұжырымдаған. Реакциялардың кинетикасын және химиялық ынтықтылықты зерттеген (1880 жылдан бастап). Химиялық реакциялардың жіктелуін ұсынды. Температураны 10° -қа жоғарылатқанда реакцияның жылдамдығы 2-4 есе артаатынын анықтаған (*Вант-Гофф ережесі*).



Вант – Гофф ережесі

Вант – Гофф ережесі: гомогенді жүйелерде химиялық реакциялардың жылдамдығы әрбір 10°C көтергенде шамамен 2÷4 есе артады.

$$\frac{v_1}{v_2} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}}$$

Мұндағы:

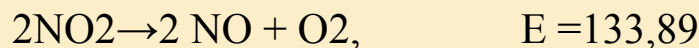
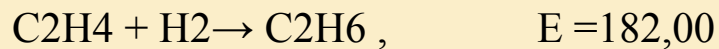
- v_1 - бастапқы температурадағы реакция жылдамдығы
- v_2 - соңғы температурадағы реакцияның жылдамдығы
- T_1 және T_2 бастапқы және соңғы температура
- γ – температуралық коэффициент, ол температура 10°C – қа жоғарлатқанда белгілі бір реакция жылдамдығының неше есе өсетінін көрсететін сан, $2 \leq \gamma \leq 4$



Реакцияға түскіш бөлшектерді *активтілер* деп, энергетикалық барьерді (асуды) жоюға қажетті энергияны *активтендіру энергиясы* дейді.
Әрекеттесуші заттарды активті комплекс күйіне өзгертуге, ауыстыруға қажетті энергияны *активтендіру энергиясы* дейміз.
Жылдамдық константасының активтендіру энергиясына тәуелділігі *Аррениус теңдеуімен* өрнектелінеді:

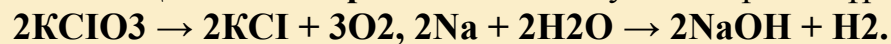
$$K = Z \times P \times e^{-E_a/RT}$$

Z – соқтығысқан молекулалар саны әр секунд сайын;
 e – натуральді логарифмнің негізі;
 P – бағытталған көбейткіш, молекуланың ыңғайлы орналасуын ескереді.
Оны **кДж/кмоль** мен өрнектейді. Активтелу энергиясының мәні молекула құрылысына және оның реакцияға түсетініне байланысты, басқа сөзбен айтқанда, әрбір химиялық реакцияның өзіне тән активтелу энергиясының мәні болады. Мысалы:



Молекулалардың активтелу энергиясын сыртқы факторлар әсерінен (температураны жоғарылату, жарық энергиясы, катализатор) төмендетуге болады. Активтелу энергиясы молекулаларда әртүрлі көрінеді. Олар қозғалады, атомдар молекулада жоғары энергиямен тербеледі.

Химиялық тепе-теңдік — бір немесе бірнеше қарама-қарсы жүретін қайтымды реакциялар жылдамдықтарының теңескен күйі. **Қайтымды реакция** аяғына дейін жүрмейді, ол басталғанда тура жүретін реакцияның жылдамдығы (v_1) жоғары, кері реакция жылдамдығы (v_2) баяу болады. Тура реакция жүрген сайын реакцияға алынған заттың концентрациясы азайып, v_1 — жылдамдығы кемиді, керісінше, тіке реакциядан пайда болған өнімнің концентрациясы артып, v_2 күшейеді. Біртіндеп екі реакция жылдамдығы теңеседі: $v_1=v_2$. Осындай жағдайды химиялық тепе-теңдік деп атайды. Тепе-теңдік орнағанмен қарама-қарсы бағытталған екі реакция да тоқтамай жүре береді. Егер сыртқы жағдай (қысым, концентрация, температура) өзгермесе реакция жылдамдықтары тең болып, химиялық тепе-теңдік орнаған қалпында қала береді, сондықтан оны жылжымалы немесе тепе-теңдік деп те атайды. Реакцияласушы жүйенің бір тепе-теңдік күйден басқа басқа тепе-теңдік күйге ауысуын химиялық тепе-теңдіктің ығысуы дейді. Химиялық тепе-теңдік орнаған кездегі реакцияға қатысқан әр заттың концентрациясы тепе-теңдік концентрациясы деп аталады. Химиялық тепе-теңдікті сан жағынан сипаттайтын көрсеткіш тепе-теңдік константасы (тұрақтысы) (K) деп аталады: **$aA+bB=pP+qQ$** , мұндағы бас әріптер — заттардың формулалары, кіші әріптер — реакциядағы молекула сандарын көрсететін коэффициенттер. Тепе-теңдік константасы тура және кері реакциялардың жылдамдық константаларының (k_1, k_2) қатынасы деп те аталады: $K=k_1/k_2$. K — белгілі температурада тура реакция өнімдері мен реакциясы алынған заттардың мольдік көбейтінділерінің қатынасын көрсететін тұрақты шама. Химиялық тепе-теңдікті зерттеудің теориялық және практикалық маңызы бар. Бірдей жағдайда қарама-қарсы екі бағытта жүретін реакцияларды **қайтымды** деп атайды. **$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$** , **$Fe_3O_4 + 4H_2 \leftrightarrow 3Fe + 4H_2O$** . Солдан оңға қарай жазылған реакцияны тура, оңнан солға қарай жазылған реакцияны кері реакция деп атайды. **Қайтымсыз реакция** деп атау тек шартты түрде ғана:



Химиялық реакция жүрген кезде алғашқы заттардың концентрациялары азаяды, олай болса, әрекеттесуші массалар заңы бойынша реакция жылдамдығы да азаяды. Егер реакция қайтымды болса, белгілі бір уақыт өткен соң кері реакцияның жылдамдығы арта бастайды, себебі реакция нәтижесінде пайда болған заттар концентрациялары артады.

Химиялық реакциялар



Қайтымды : $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$, $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$

Қайтымсыз : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

ҚАЙТЫМДЫ РЕАКЦИЯ ($\leftrightarrow$)	ҚАЙТЫМСЫЗ РЕАКЦИЯ
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (қайтымсыз болу себебі - <i>судың түзілуі</i>)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (қайтымсыз болу себебі - <i>судың түзілуі</i>)
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$ (қайтымсыз болу себебі - <i>тұнбаның түзілуі</i>)
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (қайтымсыз болу себебі - <i>тұнбаның түзілуі</i>)
$\text{H}_2 + \text{S} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$ (қайтымсыз болу себебі - <i>тұнбаның түзілуі</i>)
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	$\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ (қайтымсыз болу себебі - <i>тұнбаның түзілуі</i>)

Қайтымсыз реакциялар

жану

Кейбір қосылыстардың ыдырауы

1. Тұнбаның түсуі

2. Газ бөліну

3. Өте аз диссоцияланатын заттар
п.б. H_2O

Егер реакция қайтымды болса, белгілі бір уақыт өткен соң кері реакцияның жылдамдығы арта бастайды, себебі реакция нәтижесінде пайда болған заттар концентрациялары артады. Тура және кері реакциялар жылдамдықтары теңескенде химиялық тепе-теңдік орнайды, енді реакцияға қатысатын заттардың концентрациялары ары қарай өзгермейді. Егер жалпы теңдеуді былай жазса $aA + bB \leftrightarrow cC + \blacktriangle$, онда тура реакция жылдамдығы

$u_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a \times [B]^b$; $u_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c \times [\blacktriangle]^1$ тепе-теңдік кезінде $u_{\rightarrow} = u_{\leftarrow}$, олай болса,
 $k_{\rightarrow} [A]^a \times [B]^b = k_{\leftarrow} [C]^c \times [\blacktriangle]^1$ сонда, $k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow} = K_T$ — реакцияның *тепе-теңдік константасы* болады. Тепе-теңдік константасына кіретін

концентрацияларды *тепе-теңдік концентрациялары* деп атайды. Сонымен, тепе-теңдік константасы сол температурада тұрақты шама, реакция нәтижесінде түзілген заттардың тепе-теңдік концентрациялары көбейтіндісінің реакцияға түскен заттардың тепе-теңдік концентрациялары көбейтіндісіне қатынасын көрсетеді:

$$K_T = \frac{[C]^c \times [\blacktriangle]^1}{[A]^a \times [B]^b}$$

Тепе-теңдік константасы — реакцияның маңызды сипаттамасы, оның мәні көп болған сайын, реакция «тереңірек» жүреді, яғни реакция нәтижесінде түзілген заттардың шығымы жоғары болады. Гетерогенді реакциялар үшін тепе-теңдік константасы мәніне де қатты заттардың концентрациясы кірмейді, реакциялар жылдамдығы мәніне кірмеген сияқты. Химиялық тепе-теңдік кезінде реакциялар тоқтамайды, тек қарама-қарсы реакциялардың жылдамдықтары теңеседі, уақыт бірлігінде түзілген заттар молекулаларының саны реакцияға түскен заттар молекулалары санына тең болады. Олай болса, химиялық тепе-теңдік динамикалық, жылжымалы болады.

Тепе-теңдік константасы реакцияласатын заттар табиғатына және температураға тәуелді, ал концентрацияларына тәуелді емес.

Эндотермиялық реакциялар үшін температураны көтерсе, тепе-теңдік константасы жоғарылайды, ал экзотермиялық реакцияларда – азаяды. Тепе-теңдік константасы (егер қысым онша жоғары болмаса) қысымға тәуелді емес. Тепе-теңдік константасының энтальпиялық және энтропиялық факторларға тәуелділігі оған реагенттер табиғаты әсер ететіндігін көрсетеді. Сонымен бірге, тепе-теңдік константасы мәніне катализатор қатысы да әсер етпейді, ол тура және кері реакциялардың активтену энергияларын бірдей өзгертетіндіктен олардың жылдамдықтарын да бірдей өзгертеді. Катализатор тек жүйенің тепе-теңдік жағдайына келуін тездетеді, бірақ реакция нәтижесінде түзілетін заттардың шығымына әсер етпейді.

Өлсіз электролиттердің (электролиттік диссоциация) диссоциация константасы, комплекс иондардың тұрақсыздық константасы, судың иондық көбейтіндісі, ерігіштік көбейтіндісі – бұл шамалар қайтымды процестерді сипаттайтындықтан тепе-теңдік константалары болады.